

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2003年5月22日 (22.05.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 03/042271 A1

(51)国際特許分類: C08G 18/10, C09J 175/04, B29C 41/12

泉大津市 菅原町 10-38-301 Osaka (JP). 丹羽俊夫 (NIWA,Toshio) [JP/JP]: 〒595-0065 大阪府 泉大津市 若宮町 1-24-5 Osaka (JP). 高橋正比古 (TAKAHASHI,Masahiko) [JP/JP]: 〒565-0823 大阪府 吹田市 山田南 29-5-203 Osaka (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP02/06009

(22)国際出願日: 2002年6月17日 (17.06.2002)

(25)国際出願の言語: 日本語

(74)代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA,Masatake et al.): 〒169-8925 東京都 新宿区 高田馬場三丁目 23番 3号 ORビル Tokyo (JP).

(26)国際公開の言語: 日本語

(81)指定国(国内): CN, KR, US.

(30)優先権データ:
特願2001-344706 2001年11月9日 (09.11.2001) JP

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]: 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
-- 国際調査報告書(72)発明者: および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 金川 善典 (KANAGAWA,Yoshinori) [JP/JP]: 〒595-0066 大阪府

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(54)Title: SOLVENTLESS, MOISTURE-CURABLE HOT-MELT URETHANE RESIN COMPOSITION, FOAMED PRODUCT AND SHEET STRUCTURE USING THE SAME

(54)発明の名称: 無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物、発泡体及びそれを用いたシート構造体

(57)Abstract: A solventless, moisture-curable hot-melt urethane resin composition, characterized in that it comprises a hot-melt urethane prepolymer containing an isocyanate group (A), a compound at least two active hydrogen atoms (B) and water (C), wherein the ratio of the equivalents of the isocyanate group in the prepolymer (A) and the total equivalents of reactive groups in a compound at least two active hydrogen atoms (B) and water (C) [equivalents of NCO group (A)/total equivalents of reactive groups in (B+C)] is in the range of 1.5 to 20.0.

(57)要約:

イソシアネート基含有ホットメルトウレタンプレポリマー (A)、活性水素原子を少なくとも2個有する化合物 (B) 及び水 (C) を必須成分とし、プレポリマー (A) のイソシアネート基当量に対する活性水素原子を少なくとも2個有する化合物 (B) 及び水 (C) の総反応基当量の比 [NCO基当量 (A) / 総反応基当量 (B+C)] が、1.5~20.0の範囲であることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物。

WO 03/042271 A1

明細書

無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物、 発泡体及びそれを用いたシート構造体

技術分野

本発明は、新規にして有用なる無溶剤型湿気硬化性ホットメルトポリウレタン樹脂組成物、発泡体、それを用いたシート構造体、及び該シート構造体の製造方法に関する。

背景技術

従来から、ポリウレタン樹脂は人工皮革及び合成皮革の用途に幅広く用いられてきた。人工皮革或いは合成皮革とは、広義にはポリウレタン樹脂組成物と、不織布や織布、編布等とを組み合わせたシート状物を指称するものであるが、一般的には、次のように分類されている。

即ち、「人工皮革」とは、ポリウレタン樹脂組成物を、不織布に充填又は積層せしめた形のシート状物を云い、その製法としては、一般には、ポリウレタン樹脂組成物のジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）溶液を不織布に含浸せしめ、或いはコーティングせしめ、これを水凝固浴或いはDMF－水の混合溶液からなる凝固浴中で、ポリウレタン樹脂を凝固せしめて多孔質を形成させた後、洗浄工程ならびに乾燥工程を経るという方法、所謂、湿式加工法によって得られる。

他方の「合成皮革」は、一般に、湿式合成皮革と乾式合成皮革とに大別され、織布や編布等に、ポリウレタン樹脂組成物を積層せしめた形のシート状物を指称する。湿式合成皮革の製法としては、一般には、ポリウレタン樹脂組成物のDMF溶液を、織布ないしは編布等に含浸せしめ、或いはコーティングせしめ、これを水凝固浴或いはDMF－水の混合溶液からなる凝固浴中で、ポリウレタン樹脂を凝固せしめて多孔質を形成させた後、洗浄工程ならびに乾燥工程を経るという方法、所謂、湿式加工法によって得られる。乾式合成皮革の製法としては、ポリウレタン樹脂と顔料、溶剤、添加剤とを混合攪拌して表皮用コーティング樹脂溶

液を調整し、賦型された離型紙の上に塗布して溶剤を乾燥させた後、ニ液型ポリウレタン樹脂の接着剤を上記離型紙に塗布して、起毛布等の基布とラミネートした後、溶剤を乾燥してから、熟成して、多孔層を形成することなく、各種表皮化粧フィルムを基布にラミネートして皮革用多層加工体を製造する方法をいう。

これらの加工方法には溶剤型ウレタン樹脂を使用しているため、加工工程途中において、溶剤の乾燥や溶剤の抽出が不可欠であるため、人体への悪影響や環境汚染の問題、溶剤を蒸発させるためのエネルギーコストの問題等があり、溶剤型から無溶剤型樹脂への移行、あるいは、無溶剤型の加工方法への移行の要求が最近高まりつつある。

無溶剤化の方法として、水系化が検討されているが、耐水性や耐久性が劣るためにその実用化は制限されている。また、無溶剤の液状架橋樹脂は、凝集力の発現が架橋に依存するため、塗布や貼り合せ等の加工時の凝集力の調整が難しく、合成皮革の加工への応用を困難にしている。

又、常温で固形の反応性樹脂を加熱溶融させて、接着剤やコーティング材に用いる「無溶剤型湿気硬化性（反応性）ホットメルトウレタン」がよく知られている。従来、反応性ホットメルトウレタンを発泡させる例としては、溶融状態の反応性ホットメルトウレタンに加圧下で不活性ガスを導入する方法（欧州公開特許第405,721号明細書）が開示されているが、該組成物を加圧して周囲圧力にまで開放しないと、泡の状態が不均質であり、セル形状や機械強度の点で不十分という欠点を有している。

更に、イソシアネート成分にポリオール及び水（発泡剤）をブレンドし、発泡してなるウレタンフォームの製法（欧州公開特許第572,833号明細書）が開示されている。しかし、かかる製法による発泡体は、水及びポリオールの使用量が多いため、プレポリマーとの反応が速く、合成皮革や人工皮革の皮膜を形成するのが難しく、しかも皮膜自体の架橋密度が低いために耐熱性や耐加水分解性などの物性が劣るという欠点がある。

発明の開示

本発明の目的は、湿気硬化反応に基づく、優れた接着性、耐久性、特に、耐加

水分解性と耐熱性に加え、均一なセル形状が得られる発泡性を併せ持つ、高性能の多孔層が得られる無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物と、それを用いた発泡体、それを用いたシート構造体、及び該シート構造体の製造方法を提供することである。

本発明は、イソシアネート基含有ホットメルトウレタンプレポリマー（A）〔以下、プレポリマー（A）という〕、活性水素原子を少なくとも2個有する化合物（B）〔以下、活性水素含有化合物（B）という〕、及び水（C）を必須成分とし、プレポリマー（A）のNCO基当量と活性水素含有化合物（B）及び水（C）の総反応基当量の比[NCO基当量（A）／総反応基当量（B+C）]が1.5～20.0の範囲であることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を提供するものである。

また、本発明は、前記無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を加熱溶融した状態で混合攪拌して、水で発泡した後、湿気硬化させて得られる発泡体を提供するものである。

また、本発明は、基材と該基材上に前記無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を加熱溶融した状態で混合攪拌して、水で発泡した後、湿気硬化させた発泡体を有するシート構造体を提供するものである。

更に、本発明は、基材と該基材上に前記無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を加熱溶融した状態で混合攪拌し、水で発泡して積層し、次いで湿気硬化するシート構造体の製造方法を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明を実施するにあたり、必要な事項を以下に述べる。

本発明では、プレポリマー（A）、好ましくは軟化点が30～160°Cの範囲であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、必要によりアルコキシリル基末端ウレタンプレポリマーを含むプレポリマー（A）、活性水素含有化合物（B）及び水（C）を含有し、且つプレポリマー（A）のNCO基当量に対する活性水素含有化合物（B）及び水（C）の総反応基当量の比[NCO基当量（A）／総反応基当量（B+C）]が1.5～20.0の範囲であることを特徴とす

る無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を加熱溶融した状態で、混合攪拌して水で発泡させた後、湿気硬化反応に基づいて発泡体を形成することにより、優れた接着性、耐久性（特に、耐加水分解性と耐熱性）に加え、均一なセル形状が得られる発泡性を併せ持つ高性能の多孔層が得られる無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物と、それを用いた発泡体、及びシート構造体が得られる。

先ず、無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物の主成分であるプレポリマー（A）について説明する。

本発明で使用するプレポリマー（A）とは、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との反応により得られるイソシアネート基を残存させたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（a-1）、又はポリオール成分とポリイソシアネート成分とイソシアネート基と反応する活性水素原子を1分子あたり1個以上有しております、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物を反応させた加水分解性のアルコキシシリル基及びイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（a-2）からなるものであり、好ましくはイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（a-1）又はそれと加水分解性のアルコキシシリル基及びイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（a-2）とを併用してなるものである。

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（a-1）は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分をイソシアネートのNCO基とポリオールの水酸基の当量比が1を越えて、即ち、NCO基を過剰で反応させることにより得られる。NCO基／水酸基の当量比は、通常、好ましくは1.1～5.0の範囲であり、より好ましくは1.5～3.0の範囲である。NCO基／水酸基の当量比がかかる範囲であるならば、優れた加工適性と泡もち性、適度な架橋密度を得ることができる。

また、アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（a-2）は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とイソシアネート基と反応する活性水素原子を1分子あたり1個以上有しております、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物を反応させて得られる。通常は前述のイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーに、イソシアネート基と反応し得る官能基の1個と加水分解性シリル基

とを併有する化合物を反応せしめることによって、分子末端に加水分解性シリル基を導入せしめるという方法が用いられる。これ以外に、イソシアネート基を有するポリウレタン樹脂とイソシアネート基と反応し得る官能基の2個と加水分解性シリル基とを併有する化合物を反応せしめることによって分子中に加水分解性シリル基を持つアルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマーが得られる。

本発明で使用するプレポリマー(A)を構成するポリオール成分としては、例えば、ポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、又はこれらの混合物若しくは共重合物等が挙げられる。更に、アクリル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ラクトン系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ひまし油系ポリオール、多価アルコール等、又はこれらの混合物若しくは共重合物が挙げられる。

上記ポリエステル系ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-ブロピレングリコール、1,3-ブロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ビスフェノールAのEO付加物またはPO付加物などの1種または2種以上のジオールとコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などのジカルボン酸の1種または2種以上の縮合物などが挙げられる。その他、前記したグリコール成分を開始剤とする γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどの開環重合物も使用出来る。尚、本発明において、EOとはエチレンオキサイド、POとはプロピレンオキサイドを意味する。

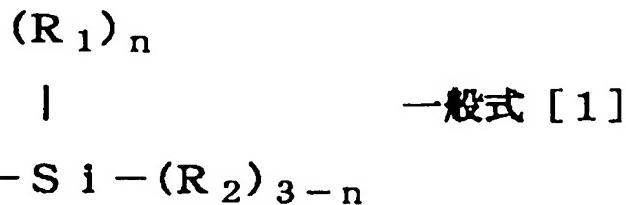
また、ポリエーテル系ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-ブロピレングリコール、1,3-ブロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-ブロ

パンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペントンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等のグリコール成分、或いは、前記ポリエステルポリオールを開始剤とするエチレンオキサイド、ブロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイドの単独あるいは2種以上の開環重合物等が挙げられる。又、これらポリエーテル系ジオールへの γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどの開環付加重合物等が使用出来る。

更に、公知の多価アルコールも使用可能であり、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペントンジオール、3-メチル-1, 5-ペントンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等のグリコール成分が挙げられる。

本発明で使用し得るポリイソシアネート成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンイソシアネートなどの脂肪族あるいは脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。また、これらのポリイソシアネート成分を単独あるいは、2種類以上を併用してもよい。これらの中で、溶融して使用するホットメルトウレタン樹脂に用いられることを考慮した場合、加熱時の蒸気圧が低いジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を用いることが好ましい。

本発明で使用し得るイソシアネート基と反応する活性水素原子を1分子あたり1個以上有しており、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物とは、イソシアネート基と反応する活性水素原子を有する官能基を1分子あたり1個以上有し、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物であれば、特に制限されるものではない。活性水素原子を有する官能基としては、例えば、アミノ基及び水酸基、SH基等が挙げられる。それらの中でも、イソシアネート基との反応性に優れる点からアミノ基が好ましい。一方、加水分解性シリル基とは、例えば、ハロシリル基、アルコキシシリル基、アシロキシシリル基、フェノキシシリル基、イミノオキシシリル基またはアルケニルオキシシリル基などの如き、加水分解され易いシリル基が挙げられるが、より具体的には下記一般式〔1〕で示されるものが挙げられる。



(但し、一般式〔1〕中の \mathbf{R}_1 は水素原子又はアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基より選ばれる一価の有機基を、 \mathbf{R}_2 はハロゲン原子又はアルコキシリル基、アシロキシ基、フェノキシ基、イミノオキシ基若しくはアルケニルオキシ基を表し、また、 n は0又は1若しくは2なる整数を表す。)

上記加水分解性シリル基の中でも、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、(メチル)ジメトキシシリル基、(メチル)ジエトキシシリル基などが架橋が進行し易い点から好ましい。

本発明で使用するイソシアネート基と反応し得る官能基と、加水分解性シリル基とを併有する化合物としては、例えば、 γ - (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - (2-ヒドロキシルエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - (2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ - (2-ヒドロキシルエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ - (2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - (2-アミノ

エチル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ - (2-ヒドロキシルエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - (2-ヒドロキシルエチル) アミノプロピルメチルジエトキシシランまたは γ - (N, N-ジ-2-ヒドロキシルエチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシランまたは γ - (N-フェニル) アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

本発明で使用するプレポリマー (A) の軟化点は、好ましくは30～160°Cの範囲であり、より好ましくは40～100°Cの範囲である。プレポリマー (A) の軟化点がかかる範囲であるならば、ムラのない安定した均一な発泡体が得られ、水で発泡させた発泡セルの冷却固化時間の適正化が図れる。

本発明で使用するプレポリマー (A) の軟化点の調整方法としては、特に制限はなく、例えば、①分子量による調整方法（ポリオール成分とポリイソシアネート成分とのモル比、高分子量ポリオールの使用、高分子ポリマーの使用等）、②ポリエステルポリオールのエチレン鎖の結晶性による調整方法、③ポリオール成分やポリイソシアネート成分の芳香族構造による調整方法、④ウレタン結合による調整方法等が挙げられる。

本発明で使用するプレポリマー (A) を調製するには、公知慣用の種々の方法を用いることができ、特に限定はしない。

一般的には、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (a-1) の場合は、原料イソシアネート成分に水分を除去したポリオール成分を滴下して加熱してポリオール成分の水酸基が無くなるまで反応して得られる。また、アルコキシリル基末端ウレタンプレポリマー (a-2) の場合は、上記のようにして得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーにNCO基と反応する基を有するアルコキシリラン化合物を滴下し、必要に応じて加熱して反応して得られる。この反応は無溶剤で行われるが場合によっては有機溶剤中で行い、その後脱溶剤することでも得られる。有機溶剤中で反応させる場合には、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、メチルエチルケトン、トルエン等の公知慣用の種々の有機溶剤の使用が可能であり、反応を阻害しない有機溶剤であれば特に限定しない。この場合、反

応終了後、減圧加熱に代表される脱溶剤方法により溶剤を除去することが必要である。

次に、本発明においてプレポリマー（A）に混合される活性水素含有化合物（B）としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等のポリオール、或いは、前記ポリエステルポリオールを開始剤とするエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイドの単独あるいは2種以上の開環重合物等が挙げられる。又、3官能及び4官能ポリオール等の多官能ポリオールも挙げられる。又、これらポリエーテル系ポリオールへの γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどの開環付加重合物等が使用出来る。又、エチレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノルボルネンジアミン、ヒドラジン、ビペラジン、N, N'-ジアミノピペラジン、2-メチルピペラジン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、ジアミノベンゼン、ジフェニルメタンジアミン、メチレンビスジクロロアニリン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、ジ(2, 6-ジメチルモルフォリノエチル)エーテルなどのポリアミン、及び1種又は2種以上の混合物を使用できる。しかし、加工時のイソシアネート基との反応が緩やかであり架橋速度を制御し易い点から加工適性を考慮した場合にポリオールが好ましい。加工性を損なわない範囲であればウレタン樹脂の原料として使用されている上記ポリアミンの単独使用や上記ポリオールとの併用は、特に制限されるものでない。

また、本発明の樹脂組成物では、水（C）は発泡剤として必須成分である。プレポリマー（A）と水（C）との反応によって、炭酸ガスが発生して本発明の目

的である発泡体を生成するが、水（C）の量は、炭酸ガスの発生過多による発泡体の厚みむらや面状態の不良が発生しあるいはゲル化による加工性の低下等が発生しない範囲で選択される。

本発明で使用する水（C）は、プレポリマー（A）と活性水素含有化合物（B）を加熱溶融した状態で、混合攪拌して水で発泡させるための必須成分であり、場合によっては、ウレタン化触媒、整泡剤を加えてもよい。プレポリマー（A）と活性水素含有化合物（B）のみの場合では、溶融粘度は上昇するが、水で発泡するのに必要な水が不足しており発泡しにくく、また、プレポリマー（A）と水（C）のみの場合では、発泡は若干するが、発泡した後の溶融粘度が急激に上昇しないために泡が潰れてしまい、泡の固定化が困難である。そのため、プレポリマー（A）と活性水素含有化合物（B）と水（C）の三者の組合せが、溶融粘度の上昇による泡の固定化と水による発泡性のバランスに優れており、場合によりウレタン化触媒、整泡剤を加えるとより良好となる。

上記活性水素含有化合物（B）及び水（C）の添加量は、プレポリマー（A）のNCO基当量に対する活性水素含有化合物（B）及び水（C）の総反応基当量の比 [NCO基当量（A）／総反応基当量（B+C）] が、好ましくは1.5～20.0の範囲であり、より好ましくは2.0～15.0の範囲であり、特に好ましくは2.0～10.0の範囲である。かかる範囲であれば、活性水素含有化合物（B）による溶融粘度の上昇によるセルの固定化と、水（C）による発泡性、及び水で発泡後の遊離NCO基の湿気硬化反応による3次元構造形成による耐熱性のバランスが良好となる。

また、本発明で使用する活性水素含有化合物（B）と水（C）の反応基当量の比 [反応基当量（B）／反応基当量（C）] は、本発明の目的を達成する範囲であればよく、好ましくは0.5～10.0の範囲であり、より好ましくは1.0～5.0の範囲である。

尚、水（C）の添加量は、上記NCO基当量（A）／総反応基当量（B+C）が1.5～20.0の範囲内に於いて、上記プレポリマー（A）100重量部に対して、好ましくは0.05～5.0重量部、より好ましくは0.10～2.0重量部とすることができます。水の添加量がかかる範囲であれば、発泡度が適当で

あり、得られる発泡体の表面状態が良好となる。

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物には、上記のブレポリマー（A）、活性水素含有化合物（B）、及び水（C）を必須成分とする他に、加熱溶融した状態で、ウレタン化触媒、整泡剤等を混合攪拌することが好ましく、それぞれの単独若しくは2種以上を添加することも出来る。

本発明で使用するウレタン化触媒としては、例えば、アミン系触媒、有機金属系触媒、アミジン系触媒などを挙げることができ、好ましくはアミン系触媒である。

本発明で使用するアミン系触媒（D）としては、触媒定数の比である K_{W_2}/K_{W_1} が、0.5以上のアミン系触媒であることが好ましい。尚、本発明において、 K_{W_2} は水とトリレンジイソシアネート（TDI）との反応の重量当たりの触媒定数であり、 K_{W_1} はジエチレングリコール（DEG）とトリレンジイソシアネート（TDI）との反応の重量当たりの触媒定数を表すものとする。

かかるアミン系触媒（D）の触媒定数である K_{W_1} 及び K_{W_2} は、下記のポリウレタンの生成反応式（1）及び（2）の反応速度の測定により得られる定数である。



尚、反応速度の測定方法は、A. Farkas の方法 [参考文献：J. Am. Chem. Soc. 82, 642 (1960)] に従い、30°Cでのベンゼン溶液中で、水とTDIの反応速度定数（ K_2 ）と、TDIとDEGの反応速度定数（ K_1 ）を測定して、便宜上、重量当たりの触媒定数をそれぞれ K_{W_2} 及び K_{W_1} として表わした。

本発明で使用するアミン系触媒（D）としては、例えば、N,N-ジメチルシクロヘキシリアミン（DMCHA）、N-メチルジシクロヘキシリアミン（MDCHA）、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン（TMPDA）、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン（TMHMDA）、N,N,N',N''-ペンタメチルエチレンプロピレントリアミン（PMEPTA）、N

N, N', N'', N"—ペンタメチルジプロピレンテトラアミン (PMDPTA)、N, N, N', N'', N'''—ヘキサメチルジプロピレンエチレンテトラアミン (HMAPEDA)、N, N—ジメチルピペラジン (DMP)、N, N, N'—トリメチル-N—アミノエチルピペラジン (TMNAEP)、N—メチルモルフォリン (NMMO)、N—ヒドロキシエチルモルフォリン (HEMO)、N, N, N', N"—テトラメチルジプロピレンエチレングリコールジアミン (TMEGDA)、N, N, N', N'', N'''—ヘキサメチルテトラエチレンテトラアミン (HMTETA)、N, N—ジメチルアミノエチルエタノールエーテル (DMAEE)、N, N, N'—トリメチルアミノエチルエタノールアミン (TMAEEA)、N, N, N', N"—ビスジメチルアミノエチルエーテル (BDMEE)、トリエチルアミン (TEA)、N, N, N', N'', N"—ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA) などのアミン系触媒が挙げられる。触媒定数の比である KW_2/KW_1 の値が 0.5 以上のアミン系触媒を使用するなら、水との反応による発泡性に優れ、好ましい。場合によっては、上記のアミジ系触媒を必須成分とするなら、上記以外のウレタン化触媒或いは、有機金属系触媒、アミジン系触媒などを単独あるいは 2 種以上を併用してもよい。

かかるウレタン化触媒の使用量は、プレポリマー (A) 100 重量部に対して、好ましくは 0.05~1.0 重量部であり、より好ましくは 0.1~5.0 重量部である。ウレタン化触媒の使用量がかかる範囲であれば、水との反応による発泡性に優れ、ゲル化も起こさず作業性も良好であり、好ましい。

更に、本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物には、必要に応じて本来の湿気硬化性を損なわない範囲で使用時に整泡剤 (E) を使用することも出来る。

かかる整泡剤 (E) としては、例えば、有機珪素界面活性剤などに使用されているポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を 10 重量% 以上含むものが好ましい。整泡剤 (E) としては、特に限定はしないが、例えば、東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製の商品名 SF 2969、PRX 607、SF 2964、SRX 274C、SF 2961、SF 2962、SF 2965、SF 2908、BY 10-123、SF 2904、SRX 294A、BY 10-54

0、SF2935F、SF2945F、SF2944F、SF2936F、SH193、SH192H、SH192、SF2909、SH194、SH190、SRX280A、SRX298等、及び日本ユニカ一株式会社製の商品名L580、SZ1127、SZ1111、SZ1136、SZ1919、SZ1105、SZ1142、SZ1162、L3601、L5309、L-5366、SZ1306、SZ1311、SZ1313、SZ1342、L5340、L5420、SZ1605、SZ1627、SZ1642、SZ1649、SZ1671、SZ1675、SZ1923等が挙げられる。

また、整泡剤（E）に、必要に応じてフタル酸ビス（2-エチルヘキシル）（DOP）／アジピン酸ジイソノニル（DINA）／アジピン酸ビス（2-エチルヘキシル）（DOA）等の可塑剤、EO／PO共重合体等のポリエーテル系界面活性剤などを添加してもよい。

かかる整泡剤（E）の使用量は、プレポリマー（A）100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部の範囲であり、より好ましくは0.5～10重量部の範囲である。整泡剤（E）の使用量がかかる範囲であれば、整泡力に優れ、熟成後の発泡体の物理的機械強度にも優れる。

尚、本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物には、更に硬化促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、シランカップリング剤、粘着付与剤、ワックス、可塑剤、安定剤、充填剤、チキン付与剤、顔料、蛍光増白剤、有機発泡剤及び無機発泡剤等の添加剤、熱可塑性樹脂等を単独若しくは複数添加してもよい。

上記シランカップリング剤としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランまたは γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

上記充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、カオリン、タルク、カーボンブラック、アルミナ、酸化マグネシウム、

無機・有機バルーン等が挙げられる。

又、チキソ付与剤としては、表面処理炭酸カルシウム、微粉末シリカ、ベントナイト、セピオライト等が使用出来る。特に、発泡後の泡の安定化の点よりチキソ付与剤の添加は好ましい。

尚、アルコキシシリル基末端ウレタンプレポリマー（a-2）を使用する場合には、必要に応じて架橋触媒を添加することができる。かかる架橋触媒としては、例えば、リンゴ酸、クエン酸等の各種の酸性化合物、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチレンジアミン等の各種の塩基性化合物類、テトライソプロピルチタネート、ジ-*n*-ブチル錫ジラウレート、ジ-*n*-ブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドまたはジ-*n*-ブチル錫マレエートの如き、各種の含金属化合物類の他、一般的にアルコキシシリル基架橋触媒として用いられるものであり、特に制限されるものではない。

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物は、架橋反応性（湿気硬化性）とホットメルト性（常温では固形でありながら熱を加えると溶融して塗布可能な状態となり、冷却により再度凝集力が出る状態となる性質を云う）を併せ持つものである。本発明の樹脂組成物の架橋反応は、プレポリマー中のイソシアネート基、或いはイソシアネート基と加水分解性シリル基が湿気と反応することにより起こる。

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物の加工方法としては、例えば、プレポリマー（A）、活性水素含有化合物（B）及び水（C）を必須成分として、場合により、例えばアミン系触媒（D）等のウレタン化触媒、整泡剤（E）などを加えて加熱溶融した状態で混合攪拌して、水で発泡させた後、ホットメルト性と湿気硬化性を利用して発泡状態を固定する方法が好適である。

また、発泡層のセルの形状を独泡状態から連通化状態まで制御する場合には、不活性気体を混合攪拌させることも可能である。かかる不活性気体としては、例えば、窒素、希ガス、二酸化炭素、脂肪族炭化水素又はハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

本発明の発泡体は、前述の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成

物を加熱溶融した状態で混合攪拌して、水で発泡した後、湿気硬化させて得られる。

かかる発泡体における泡（本発明では、セルとも云う）は、通常ほとんどのものが独泡（独立した泡）の状態であるが、一部に連通した泡（セル）が混在してもよい。その大きさは、適宜制御可能であるが、直径 $5.0 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。又、発泡体の厚さは、特に制限されないものの、特に合成皮革や人工皮革に使用される場合には、厚さ $0.05 \sim 1.0 \text{ mm}$ 程度が好適である。かかる泡の大きさ及び発泡体の厚さは、後述するシート構造体に於ける本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物から得られる発泡層にも適用される。

本発明の発泡体の発泡度は、その用途に応じて適宜調整することが出来、風合い或いは強度を損なわない範囲であれば、特に制限はない。例えば、人工皮革用途又は合成皮革用途であれば、発泡度は $1.5 \sim 3.0$ 倍の範囲が好ましい。尚、ここで云う「発泡度」とは、発泡前の樹脂の体積(V_1)と発泡後の樹脂の体積(V_2)の比 [V_2/V_1]である。かかる発泡度は、後述するシート構造体に於ける本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物から得られる発泡層にも適用される。

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物とシート基材からシート構造体をもたらすことができる。即ち、シート基材上に前記樹脂組成物を加熱溶融状態で塗布し、水で発泡した後、湿気硬化させて発泡層を形成することによりシート構造体を得ることができる。勿論、該発泡層の上に更にシート基材を積層したシート構造体や、3枚以上のシート基材間に上記樹脂組成物による発泡層を一体化したシート構造体もできる。

本発明のシート構造体を構成するシート基材としては、例えば、不織布や織布、編布等の一般的に人工皮革や合成皮革に用いられている基布や天然皮革、各種プラスチックシート、フィルム、離型紙付きフィルム、離型紙、紙等であれば何ら限定されるものではない。また、前記基布に対して、溶剤系及び水系のポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ゴム系（SBR、NBR）ラテックス等を少なくとも1種類以上含浸させた基布を用いることもでき、特に、水系の樹脂を含浸させ

た基布を用いたシート構造体は環境対応の点でより好ましい。

本発明で使用するシート基材としてのフィルム及び離型紙付きフィルムは、従来、人工皮革用又は合成皮革用に用いられるポリウレタン樹脂が好ましく、通常溶剤系樹脂、水系樹脂、ホットメルト樹脂などを離型紙上に塗布乾燥して得ることが出来る。

本発明での発泡体及びシート構造体は、本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を加熱溶融した状態で、必要に応じて不活性気体を混合させて水で発泡させた発泡樹脂を、例えば離型紙間、又はシート基材と離型紙の間、又は基布と皮革様のフィルムの間、離型紙と撥水処理布及びフィルムとの間に、均一に積層し冷却固化させた後、架橋させて加工出来る方法であれば特に制限はない。また、かかる発泡体を調製後、シート基材に溶剤系接着剤及び／又は水系接着剤、ホットメルト接着剤を用いて接着加工してもよい。尚、該発泡体の発泡及び硬化を促進させるために、発泡体を貼り合せた基材の基材表面又は発泡体表面、発泡体を一体化した構造体の基材表面又は発泡体表面に加湿処理を行ってもよい。

本発明での発泡体及びシート構造体を製造する際に、本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を加熱溶融し、水で発泡させるが、その際の加熱温度は、プレポリマー（A）が溶融する温度以上であり、好ましくは60～200°Cである。かかる温度があまり高すぎると、発泡のコントロールが難しくなり、しかも均質な泡を得難くなるので好ましくない。

本発明での発泡体又はシート構造体を製造する装置としては、例えば、工業的にはプレポリマー（A）を加熱溶融するタンクと水や他の添加剤などの貯蔵供給用タンク、各タンクからのそれぞれ材料を混合する槽、離型紙やシート基材を連続的に搬送するベルト、該ベルト上に溶融した樹脂組成物を供給するノズル、発泡体を硬化するための加湿室、必要により加熱室、他のシート基材供給部などからなるものである。上述の装置は、代表的なものであり、種々変更した他のものでも差し支えない。

尚、不活性気体を併用して樹脂を発泡する場合の設備については、不活性気体を所定量混合しながら均一混合可能な設備であれば特に制限はないが、不活性気

体の混合時の攪拌で冷却増粘して均一な発泡が行われない場合や基材及びフィルム、シートに発泡体として加工した場合に流動せずに塗布不良や接着不良が起こることを避けるために混合物を加熱保温出来る構造が望ましい。

本発明で得られる発泡体又はシート構造体への公知慣用のラミネート又はコーティング等による表面加工、或いはバフティング加工等の諸々の加工方法については何ら限定されるものではない。

以上のように、本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物により得られる発泡体及びシート構造体は、特に接着性、耐久性（特に、耐加水分解性と耐熱性）などに優れ、しかも均一なセル形状が得られる。

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物、及びそれを用いた発泡体やシート構造体は、例えば、靴、家具、衣料、車両、鞄、ケース等に用いる合成皮革や人工皮革に使用されるが、その他にも例えば、接着剤、粘着剤、シーリング剤、塗料、コーティング剤、フィルム、シート、断熱材、保温材、吸音材、クッション材、スベリ止め、研磨パッド、電子、電器、建材、土木、医療部材等々の幅広い用途で利用可能である。

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。尚、以下において、部及び%は、特にことわりのない限り、全て重量基準であるものとする。又、樹脂の諸性質は以下の方法に従い測定した。

[溶融粘度の測定方法]

実施例及び比較例で得られた各プレポリマーの溶融粘度をコーンプレート粘度計（I C I 社製）を用いて、測定温度125°Cにて測定した。

[軟化点の測定方法]

実施例及び比較例で得られた各プレポリマーの軟化点（乾球式軟化点）を ring and ball method を用いて、昇温速度5°C／分にて測定した。

[発泡度の測定方法]

120°Cにて溶融したプレポリマー（A）に、活性水素含有化合物（B）、及び水（C）を混合攪拌した発泡前の樹脂組成物の体積（V₁）と水で発泡後の樹

脂組成物の体積 (V_2) との比 [V_2/V_1] を測定し、発泡度とした。

[接着性の評価方法]

温度 23°C、相対湿度 65% の環境下で 5 日間熟成したシート構造体の表皮フィルム 1 に布ホットメルトテープを 130°C、5 秒間熱圧着した後、200 mm / 分のヘッドスピードにて JIS K 6311 に準じて、テンションを用いて剥離強度を測定し、接着性の評価とした。

[耐加水分解性の評価方法]

シート構造体を耐加水分解試験（ジャングル試験条件：70°C、相対湿度 95%、12 週間保持）に供した後、上記の接着性の評価方法と同様に剥離強度を測定して保持率と、評価後の外観変化を観察し、下記の判定基準に従い評価した。

○：ジャングル試験後の外観変化無し。

×：ジャングル試験後の外観変化有り。

[耐熱性の評価方法]

シート構造体を耐熱試験（試験条件：120°C、500 時間保持）に供した後、上記の接着性の評価方法と同様に剥離強度を測定して、保持率と、評価後の外観変化を観察し、下記の判定基準に従い評価した。

○：試験後の外観変化無し。

×：試験後の外観変化有り。

[表皮フィルム 1 の作製方法]

合成皮革表皮用の溶剤型ウレタン樹脂であるクリスピオン NB761F（大日本インキ化学工業株式会社製）に、顔料の DILAC-6001（大日本インキ化学工業株式会社製）と、メチルエチルケトン（MEK）と、ジメチルホルムアミド（DMF）を混合攪拌してナイフコーテーを用いて、離型紙上に塗布量が 1.0 0 g / m² (wet) になるように均一に塗布した後、70°C で 1 分間乾燥後、次いで 120°C で 2 分間乾燥させて、厚さ 30 μ の表皮フィルム 1 を作製した。

《実施例 1》 シート構造体 1 の製造方法

1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 1400 なるポリテトラメチレングリコール（以下、PTMG と略称）の 70 部と、アジピン酸（表中では AA と略称）とヘキサンジオール（表中では HG と略称）との数平均分子量が 2000

のポリエステルポリオール（表中ではポリエステルポリオール2000と記載）の30部を120°Cに減圧加熱して、水分0.05%となるまで脱水した。40°Cに冷却後、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を25部加えた後、90°Cまで昇温して、NCO含有量が一定となるまで3時間反応してプレポリマー1を得た。コーンプレート粘度計での125°Cの粘度は8000mPa·sであり、NCO含有量は2.1重量%であった。プレポリマー1を120°Cに加熱して溶融して120°Cで加温しながら、表1の発泡層の配合に従い、エチレングリコール（EG）、水、POLYCAT-8 [エアープロダクツジャパン社製、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン（DMCHA）]を120°Cにて混合攪拌して、約2.0倍に発泡したことを体積から確認した。直ちに、表皮フィルム1の上に厚み50μで塗布して冷却して、ウレタン含浸不織布と貼り合わせを行い、温度23°C、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、シート構造体1を得た。本発明のシート構造体1の特性評価結果を表1に示したが、本発明のシート構造体1は、接着性、発泡性、耐加水分解性及び耐熱性に優れていた。

《実施例2》シート構造体2の製造方法

1リットル4ツロフラスコに数平均分子量が1400なるPTMG20部と、アジピン酸（表中ではAAと略称）とヘキサンジオール（表中ではHGと略称）との数平均分子量が2000のポリエステルポリオールの80部を120°Cに減圧加熱して、水分0.05%となるまで脱水した。40°Cに冷却後、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を22部加えた後、90°Cまで昇温して、NCO含有量が一定となるまで3時間反応してプレポリマー2を得た。コーンプレート粘度計での125°Cの粘度は9500mPa·sであり、NCO含有率は2.1重量%であった。プレポリマー2を120°Cに加熱して溶融して120°Cで加温しながら、表1の発泡層の配合に従い、エチレングリコール（EG）、水、POLYCAT-8を混合攪拌して、約2.2倍に発泡したことを体積から確認した。直ちに、表皮フィルム1の上に厚み50μで塗布して冷却して、ウレタン含浸不織布と貼り合わせを行い、温度23°C、相対湿度65%の環境下で5日間放置し、シート構造体2を得た。本発明のシート構造体2の特性評価

結果を表1に示したが、接着性、発泡性、耐加水分解性及び耐熱性に優れていた。

《実施例3》シート構造体3の製造方法

実施例1で得られたプレポリマー1を、120°Cに加熱溶融した後、120°Cに加熱した数平均分子量が1000のプロピレンジコール（PPG1000）とジブチルジ錫ジラウレート（DBSNDL）を、プレポリマー1/PPG1000/DBSNDL=100/3.0/0.1重量比で混合攪拌して、プレポリマー3を得て、表1の発泡層の配合に従い、水、POLYCAT-8を混合攪拌して、約2.0倍に発泡したことを体積から確認した。発泡プレポリマー3を得直ちに、表皮フィルム1の上に厚み50μで塗布して冷却して、ウレタン含浸不織布と貼り合わせを行い、温度23°C、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、シート構造体3を得た。本発明のシート構造体3の特性評価結果を表1に示したが、接着性、発泡性、耐加水分解性及び耐熱性に優れていた。

《実施例4》シート構造体4の製造方法

実施例1で得られたプレポリマー1を、120°Cに加熱溶融した後、120°Cで加温しながら、表1の発泡層配合のごとき、EG、水、POLYCAT-8、整泡剤（SF2962、東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）社製）を混合攪拌して、約2.2倍に発泡したことを体積から確認した。直ちに、表皮フィルム1の上に厚み50μで塗布して冷却して、ウレタン含浸不織布と貼り合わせを行い、温度23°C、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、シート構造体4を得た。本発明のシート構造体4の特性評価結果を表1に示したが、接着性、発泡性、耐加水分解性及び耐熱性に優れていた。

《比較例1》

実施例1で得られたプレポリマー1を120°Cに加熱し溶融して120°Cで加温しながら、表2の発泡層の配合に従い、プレポリマー1のみを混合攪拌したが、発泡度が1.0倍であり殆ど発泡しなかったことを確認した。直ちに、表皮フィルム1の上に厚み50μで塗布して冷却して、ウレタン含浸不織布と貼り合わせを行い、温度23°C、相対湿度65%の環境下で5日間放置して、シート構造体5を得た。そのシート構造体5の特性評価結果を表2に示したが、発泡セルが

殆ど無く発泡性に劣るものであった。

《比較例 2》

実施例 1 で得られたプレポリマー 1 を 120°C に加熱溶融して、120°C で加温しながら、表 2 の発泡層の配合に従い、EG、水、POLYCAT-8 を混合攪拌したが、発泡度が 3.0 倍であることを確認した。直ちに、表皮フィルム 1 の上に厚み 50 μ で塗布して冷却して、ウレタン含浸不織布と貼り合わせを行い、温度 23°C、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、シート構造体 6 を得た。そのシート構造体 6 の特性評価結果を表 2 に示す。本品は、過発泡になり発泡セルが不均一で表面性に劣るものであり、接着性、耐加水分解性、耐熱性に劣るものであった。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
(A) プレポリマー組成比(重量部)				
PTMG 1400	70	20	3.0	70
PPG 1000				
HG/AA(ホリエスチルホリオール2000)	30	80		30
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	25	22		25
ジブチルジ錫ジラウレート(DBSNDL)			0.1	
プレポリマー 1			100	
プレポリマー(A)の性状評価結果	プレポリマー-1	プレポリマー-2	プレポリマー-3	プレポリマー-1
溶融粘度 (mPa·s/125°C)	8000	9500	10000	8000
NCO含有率 (重量%)	2.1	2.1	1.5	2.1
軟化点 (°C)	38	51	45	38
発泡層の配合組成(プレポリマー(A))				
100重量部に対する重量部数				
(B) EG	0.50	0.50		0.50
(C) 水	0.05	0.05	0.05	0.05
(D) POLYCAT-8	0.10	0.10	0.10	0.10
(E) 整泡剤 (SF2962)				0.10
触媒定数の比(KW ₂ /KW ₁)	3.73	3.73	3.73	3.73
NCO基当量A/総反応基当量B+C	2.6	2.6	4.1	2.6
反応基当量の比(B/C)	5.8	5.8	2.2	5.8
シート構造体の特性評価結果	構成体 1	構成体 2	構成体 3	構成体 4
①発泡性；発泡度(V ₂ /V ₁)	2.0	2.2	2.0	2.2
②接着性；剥離強度(kg/inch)	9.0	8.5	8.2	8.9
③耐加水分解性； 試験後剥離強度(kg/inch) 強度保持率(%)／外観	8.8 9.8/○	8.0 9.4/○	8.0 9.8/○	8.8 9.9/○
④耐熱性； 試験後剥離強度(kg/inch) 強度保持率(%)／外観	8.8 9.8/○	8.0 9.4/○	8.0 9.8/○	8.8 9.9/○

表 2

	比較例 1	比較例 2
(A) プレポリマーの組成比(重量部)		
P TMG 1400	70	70
PPG 1000		
HG/AA(ポリエステルポリオール2000)	30	30
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	25	25
ジアミンジ錫ジラウレート(DBSNDL)		
プレポリマー 1		
プレポリマー(A)の性状評価結果	プレポリマー 1	プレポリマー 1
溶融粘度 (mPa·s/125°C)	8000	8000
NCO含有率 (重量%)	2.1	2.1
軟化点 (°C)	38	38
発泡層の配合組成(プレポリマー(A) 100重量部に対する重量部数)		
(B) EG		1.45
(C) 水		0.42
(D) POLYCAT-8		0.01
(E) 整泡剤 (SF2962)		
触媒定数の比(KW ₂ /KW ₁)		3.73
NCO基当量A/総反応基当量B+C		0.71
反応基当量の比(B/C)		2.00
シート構造体の特性評価結果	構成体 5	構成体 6
①発泡性；発泡度 (V ₂ /V ₁)	1.0	3.0
②接着性；剥離強度 (kg/inch)	8.8	2.8
③耐加水分解性 試験後剥離強度 (kg/inch)	8.6	1.0
強度保持率(%)／外観	98/○	36/×
④耐熱性； 試験後剥離強度 (kg/inch)	8.6	1.5
強度保持率(%)／外観	98/○	54/×

産業上の利用可能性

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物は、イソシアネート基含有ホットメルトウレタンプレポリマー(A)に、活性水素原子を少なくとも2個有する化合物(B)及び水(C)を加熱溶融した状態で混合攪拌して水で発泡させ、表皮材上へコーティング加工することにより、柔軟性に富み、且つ均一な発泡性及び接着性、耐久性(特に、耐加水分解性と耐熱性)に優れる合成

皮革等に有用な発泡体、及びシート構造体が無溶剤で調整可能であるため、従来の溶剤型接着剤に不可欠な溶剤の乾燥工程や抽出工程が不要となるので、人体への悪影響や環境問題、溶剤の蒸発除去に要するエネルギーコスト面及び設備面での問題などを改善することができる。また、本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物、発泡体及びそれを用いたシート構造体は、靴、家具、衣料、車両、鞄、ケース等に用いる合成皮革や人工皮革以外にも、例えば、接着剤、粘着剤、シーリング剤、塗料、コーティング剤、フィルム、シート、断熱材、保温材、吸音材、クッション材、すべり止め、研磨パッド、電器、電子、建材、土木、医療部材等々の幅広い用途において、極めて実用性が高い。更に、本発明は、該シート構造体の製造方法を提供する。

請求の範囲

1. 無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物であって、イソシアネート基含有ホットメルトウレタンプレポリマー（A）、活性水素原子を少なくとも2個有する化合物（B）及び水（C）を必須成分とし、プレポリマー（A）のイソシアネート基当量に対する活性水素原子を少なくとも2個有する化合物（B）及び水（C）の総反応基当量の比〔NCO基当量（A）／総反応基当量（B+C）〕が、1.5～20.0の範囲である。
2. 請求項1記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物であって、プレポリマー（A）の軟化点が、30～160°Cの範囲である。
3. 請求項1記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物であって、
プレポリマー（A）が、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを反応させて得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーである。
4. 請求項1記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物であって、
プレポリマー（A）のイソシアネート基当量に対する活性水素原子を少なくとも2個有する化合物（B）及び水（C）の総反応基当量の比〔NCO基当量（A）／総反応基当量（B+C）〕が、2.0～15.0の範囲である。
5. 請求項1記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物であって、
プレポリマー（A）が、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、及び加水分解性のアルコキシシリル基及びイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有する。

6. 請求項 1 記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物であつて、

活性水素原子を少なくとも 2 個有する化合物 (B) と水 (C) との反応基当量の比 [反応基当量 (B) / 反応基当量 (C)] が、0.5 ~ 10.0 の範囲である。

7. 請求項 1 記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物であつて、更に、アミン系触媒 (D) を必須成分として含有する。

8. 請求項 7 記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物であつて、

アミン系触媒 (D) が、触媒定数の比である KW_2 / KW_1 [但し、ここで、 KW_2 は水とトリレンジイソシアネートとの反応の重量当たりの触媒定数であり、 KW_1 はジエチレングリコールとトリレンジイソシアネートとの反応の重量当たりの触媒定数を表す] が 0.5 以上である。

9. 請求項 7 記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物であつて、更に、整泡剤 (E) を必須成分として含有する。

10. 請求項 9 記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物であつて、整泡剤 (E) が、ポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を含んでなる。

11. 請求項 1 ~ 10 の何れかに記載の樹脂組成物を加熱溶融した状態で混合攪拌し、水で発泡した後、湿気硬化せしめて得られる発泡体。

12. シート基材上に請求項 11 の発泡体を積層してなるシート構造体。

13. シート基材上に、請求項 1 ~ 10 の何れかに記載の樹脂組成物を加熱溶

融し、水で発泡して積層し、次いで湿気硬化するシート構造体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' C08G18/10, C09J175/04, B29C41/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08G18/00-18/87, C09J175/04-175/12, B29C41/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 297317 A2 (Bridgestone Corp.), 04 January, 1989 (04.01.89), Claims; examples	1-4, 6, 7, 9-13
Y	& JP 1-85234 A & US 4938819 A	5
A		8
Y	JP 7-278320 A (Nitta Gelatin Inc.), 24 October, 1995 (24.10.95), Claims (Family: none)	5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
21 August, 2002 (21.08.02)Date of mailing of the international search report
03 September, 2002 (03.09.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08G18/10, C09J175/04, B29C41/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08G18/00-18/87, C09J175/04-175/12, B29C41/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 297317 A2 (Bridgestone Corporation) 1989.	1-4, 6, 7, 9-13
Y	01. 04	5
A	CLAIMS、EXAMPLES & JP 1-85234 A & US 4938819 A	8
Y	JP 7-278320 A (新田ゼラチン株式会社) 1995. 10. 24 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 08. 02

国際調査報告の発送日

03.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

佐藤 健史

4 J 8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495